Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Beiträge zur Kenntniss des chemischen Gleichgewichts.

Habilitationsschrift

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der venia docendi

Donnerstag, den 12. Juli 1900, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Dr. Walter Herz

Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau.

Opponenten:

Herr Privatdocent Dr. **L. Milch.**

Herr Dr. **E. Bose.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Breslau 1900.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546302_0052

Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwer löslichen Metallhydroxyden.

Das Bestreben, von dem Mechanismus chemischer Reactionen Kenntnis zu erhalten, reicht bis tief in die Geschichte unserer Wissenschaft hinab. Geistreiche und plumpe Vorstellungen sind in verschiedenster Weise zu Erklärungsversuchen herangezogen worden, aber alle sind ohne Einfluss auf die Entwicklung chemischer Kenntnisse geblieben, bis die erste wichtige Theorie einer Beschreibung der Wirkungsweise chemischer Kräfte 1775 von T. Bergmann aufgestellt wurde. Derselbe nahm an, dass chemische Stoffe sich wie mechanische Massen verhalten, die von zwei entgegengesetzt gerichteten Kräften angegriffen werden, der grösseren von diesen beiden Kräften gemäss verläuft der Vorgang. Diese „chemischen Kräfte" sind nach ihm nur durch die Natur der Stoffe und die Temperatur bestimmt; müssen also so lange wirken, als noch etwas von den umwandlungsfähigen Stoffen vorhanden ist, d. h. die Reactionen müssen vollständig bis zum Ende verlaufen. Diese Anschauung lässt die Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe völlig unberücksichtigt und musste aufgegeben werden; sobald ein solcher Einfluss nachweisbar wurde. Zum ersten Male wurde dieser Gesichtspunkt von C. F. Wenzel 1777 betont, der die chemische Verwandtschaft der Säuren zu den Metallen messen wollte und zu diesem Zwecke Metallstücke von gleicher Oberfläche dem Angriff von Säuren aussetzte, gemäss der Ueberlegung, dass die in bestimmter Zeit aufgelöste Metallmenge der Oberfläche proportional ist. Ueber die Wirkung der Säuren sagt er: „Wenn ein Saueres in einer Stunde eine Drachma von

Kupfer oder Zink auflöst, so braucht ein halb so starkes Saueres zwei Stunden dazu, wenn nämlich die Flächen und Wärmen in allen diesen Fällen einander gleich bleiben.“ Zu ähnlichen Anschauungen gelangte unabhängig von ihm 1801 C. L. Berthollet, welcher die Behauptung aussprach, dass der Verlauf einer chemischen Reaction nicht nur durch die Art der Stoffe und die Temperatur bedingt ist, sondern auch durch[1]) „die im Reactionsgebiet vorhandene Menge eines jeden beteiligten Stoffes. Dadurch, dass die auf einander wirkenden Stoffe infolge dieser Wirksamkeit verschwinden, und die Produkte sich anhäufen, entsteht eine Ursache, welche eben diesen Vorgang behindert und schliesslich zum Stillstand bringt. Denn die entstandenen Stoffe haben in dem Masse, in dem sie sich bilden, immer mehr die Tendenz, die Ausgangsstoffe wieder zurück zu bilden, und es tritt ein Stillstand der Reaction ein, bevor sie sich hat vollenden können. (Chemisches Gleichgewicht.) Dass trotzdem viele Reactionen innerhalb der Messbarkeit vollständig verlaufen, lässt sich meist darauf zurückführen, dass die Anhäufung der Produkte irgendwie verhindert wird. Ist z. B. eines derselben gasförmig, so wird es entweichen und keinen Einfluss mehr ausüben; ist es unter den gegebenen Umständen unlöslich, so wird es sich ausscheiden und sich gleichfalls der weiteren Wirkung entziehen.“

Aus diesen Ideen hat sich die Theorie der chemischen Massenwirkung entwickelt, die durch die grundlegende Schrift „Étude sur les affinités chimiques“[2]) 1867 von Guldberg und Waage experimentell und theoretisch in konsequenter Weise zur Durchführung gelangte.[3])

[1]) W. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, III. Aufl. 290.

[2]) Deutsch von R. Abegg in Ostwald's Klassikern.

[3]) In neuster Zeit ist von S. Arrhenius (Ztschr. physik. Chem. 28, 317) der Versuch gemacht worden, das Massenwirkungsgesetz durch ein analoges „Druckwirkungsgesetz“ zu ersetzen, da eine strenge Proportionalität zwischen Reactionsgeschwindigkeit und osmotischem Druck besteht.

Als Grundlage der gesammten Ercheinungen der chemischen Mechanik ist das Gesetz anzusehen, dass die chemische Wirkung der activen Masse eines Stoffes proportional ist, wobei unter „activer Masse“ die in der Volumeneinheit enthaltene Menge eines Stoffes verstanden wird. Dieses Gesetz muss seine Anwendung gestatten sowohl auf den Verlauf chemischer Reactionen als auch auf die Gleichgewichte, die sich schliesslich bilden, und es muss also eine chemische Kinetik und eine chemische Statik auf diesem Grunde aufzubauen sein.

Die Gesetze der chemischen Kinetik ergeben sich direct aus folgenden Ueberlegungen. Als einfachster Fall wird eine Reaction betrachtet, bei der sich nur ein Stoff verändert. Ist die Anfangskonzentration desselben C, bezeichnet man ihre Veränderung in der Zeit ϑ mit x, so ergiebt

$$\frac{-\,dx}{d\vartheta}$$

das Verhältnis der umgewandelten Substanzmenge zu der entsprechenden Zeit oder die Reactionsgeschwindigkeit. Das negative Vorzeichen rührt daher, dass die Konzentration des sich verändernden Stoffes durch die Reaction abnimmt, während die Zeit in positiver Richtung verläuft. Die Konzentration des reagierenden Stoffes war anfangs C und ist nach ϑ gleich C—x geworden. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist nun die Reactionsgeschwindigkeit der Konzentration direct proportional, woraus die einfache Beziehung

$$\frac{-\,dx}{d\vartheta} = K\,(C-x)$$

folgt. Die Gleichung kann in dieser Form nicht experimentell geprüft werden, da dx und $d\vartheta$ in strengstem Sinne unendlich kleine Werte bezeichnen. Da aber zwischen x und ϑ die Beziehung besteht, dass für

$$\vartheta = 0$$

auch

$$x = 0$$

ist, so kann die Gleichung durch einfache Integration in den Ausdruck

$$\frac{1}{\vartheta} \log \text{nat} \frac{C}{C-x} = \text{konst.}$$

übergeführt werden. In dieser Form kann die Beziehung leicht geprüft werden, da C, x und ϑ experimentell bestimmbare Grössen sind, die derartig zusammengehören müssen, dass die entsprechenden Werte in der obigen Form stets dieselbe Zahl ergeben. Eine rechnerische Vereinfachung des abgeleiteten Ausdruckes kann noch dadurch angebracht werden, dass man die natürlichen Logarithmen durch die Brigg'schen ersetzt, da es sich hier nur um die Prüfung der Konstanz der abgeleiteten Formel handelt, und die Brigg'schen Logarithmen durch Multiplikation mit 0,4343 in die natürlichen übergehen.

Eine Prüfung dieser Folgerung des Massenwirkungsgesetzes ist bereits 1850 vor der strengen Entwicklung der abgeleiteten Formel durch Wilhelmy ausgeführt worden, der die Inversion des Rohrzuckers in Dextroglycose und Fructose quantitativ untersuchte:

$$C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O = C_6 H_{12} O_6 + C_6 H_{12} O_6.$$

Da in diesem Falle das Wasser stets in grossem Ueberschusse vorhanden ist, und infolge dessen seine Konzentration nur geringe Aenderungen erfährt, so kann seine Gegenwart als konstant ausgeschaltet werden. Die Menge des umgewandelten und noch nicht umgewandelten Zuckers wurde durch die Ablenkung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes bestimmt:

ϑ in Minuten	Abgelesener Winkel	Berechnete Konzentration	0,4343 k.
0′	46,75°	65,45	
15	43,75	62,45	$1{,}33 . 10^{-3}$
30	41,00	59,70	1,34
45	38,25	56,95	1,33
60	35,75	54,45	1,34
75	33,25	51,95	1,36

90	30,75	49,45	1,35
105	28,25	46,95	1,37
120	26,00	44,70	1,37
∞	— 18,70	—	—

Mittel $1{,}35 \cdot 10^{-3}$

Die Konzentrationen sind aus den Drehungswinkeln folgendermassen berechnet worden: Die Drehung der ursprünglichen Zuckerlösung beträgt 46,75°, die der völlig zerfallenen — 18,70°. Da die Drehung der Zuckermenge proportional ist, so ist der ganze zurückgelegte Winkel 46,75 + 18,70 = 65,45° das Maass der anfänglichen Konzentration. Nach 15′ ist der Drehungswinkel 43,75° und die diesem Winkel entsprechende Konzentration ergiebt sich zu 43,75 + 18,70 = 62,45° u. s. w. Bildet man mit diesen Werten den Ausdruck

$$\frac{1}{\vartheta} \log \text{nat} \frac{C}{C-x},$$

so findet man die in der letzten Reihe stehenden Konstanten.

Dieselbe Uebereinstimmung, wie sie Wilhelmy bei der Zuckerinversion nachweisen konnte, haben auch spätere Untersuchungen ergeben, wie der Zerfall des Methylacetats in Methylalkohol und Essigsäure:

$$CH_3COOCH_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_3OH,$$

der Zerfall von Dibrombernsteinsäure in Bromwasserstoff und Brommaleïnsäure:

$$C_4 H_4 Br_2 O_4 = HBr + C_4 H_3 BrO_4$$ [1])

und andere. Auch Vorgänge aus der anorganischen Chemie sind mit den Forderungen der Theorie im besten Einklange, wenn auch hier bei der grossen Geschwindigkeit der anorganischen „Jonen"-Reactionen die Möglichkeit einer zeitlichen Messung eines Vorganges sehr erschwert ist. So konnte ich z. B. zeigen,[2]) dass der Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats bei 44° (innerhalb gewisser Zeitgrenzen)

$$Fe(C_2 H_3 O_2)_3 + 2 H_2 O = Fe C_2 H_3 O_2 (OH)_2 + 2 C_2 H_4 O_2$$

[1]) Van't Hoff, Ètude de dynamique chimique 1884, 13 und 113.

[2]) W. Herz, Ztschr. anorgan. Chem. 20, 16.

der Gleichung einer monomolekularen Reaction (einer solchen, bei der nur ein Stoff sich verändert) folgt:

ϑ in Minuten	Konzentration in Grammen	k
0	0,1706	—
304	0,1485	$1{,}98 . 10^{-3}$
423	0,1408	1,97
542	0,1334	1,97

Aehnlich einfach liegen die Verhältnisse, wenn es sich um bimolekulare Reactionen handelt, d. h. um solche, bei denen zwei Stoffe verändert werden. Sind hier die Konzentrationen C und $C_,$ ist x die in der Zeit ϑ umgesetzte Stoffmenge, so muss die Reactionsgeschwindigkeit

$$\frac{-\,d\,x}{d\,\vartheta}$$

proportional dem Produkt der Konzentrationen sein, also

$$\frac{-\,d\,x}{d\,\vartheta} = k\,(C-x)\,(C_,-x).$$

Das Integral dieser Gleichung ist nach einfacher Umformung:

$$-\frac{1}{C-C_,}\,[\log\text{nat}\,(C-x) - \log\text{nat}\,(C_,-x] = k\,\vartheta + \text{konst.},$$

oder, da für $\vartheta = o$ auch $x = o$ ist, so wird

$$-\frac{1}{C-C_,}\,(\log\text{nat}\,C - \log\text{nat}\,C_,) = \text{konst.},$$

woraus durch Subtraction folgt

$$\frac{1}{(C-C_,)\,\vartheta}\log\text{nat}\,\frac{(C-x)\,C_,}{(C_,-x)\,C} = k.$$

Der wichtigste hierher gehörige experimentell untersuchte Fall ist die von Warder[1]) beobachtete Verseifung der Ester:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH.$$

[1]) Ber. 14, 1361. Später wurde der gleiche Gegenstand eingehend von van't Hoff, Reicher, Ostwald, Arrhenius etc. studiert.

Verwendet man äquivalente Mengen von Ester und Base, so kann C gleich C, gesetzt werden, und die Gleichung

$$\frac{-\,d\,x}{d\,\vartheta} = k\,(C-x)\,(C,-x)$$

geht in die einfachere

$$\frac{-\,d\,x}{d\,\vartheta} = k\,(C-x)^2$$

über, die nach der Integration die Form

$$\frac{x}{\vartheta\,(C-x)\,C} = k$$

oder

$$\frac{x}{\vartheta\,(C-x)} = k\,C$$

annimmt.

Die quantitative Bestimmung des Reactionsverlaufes der Esterverseifung konnte durch Titration mit einer Säure verfolgt werden:

ϑ in Minuten	C	$\frac{x}{\vartheta\,(C-x)}$	k C
0	16,00	—	—
5	10,24	0,563	0,107
15	6,13	1,601	0,108
25	4,32	2,705	0,106
35	3,41	3,69	0,108
55	2,31	6,94	0,113
120	1,10	13,55	0,113
			Mittel 0,109

Andere bimolekulare Reactionen sind häufig untersucht worden und haben stets eine genügende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Praxis ergeben. —

Trimolekulare Reactionen werden durch eine Gleichung von der Form

$$\frac{-\,d\,x}{d\,\vartheta} = k\,(C-x)\,(C,-x)\,(C_2-x)$$

bestimmt. Nehmen wir den einfachsten Fall, dass die bei

der Umsetzung verschwindenden Stoffe in äquivalenten Mengenverhältnissen vorhanden sind, so geht dieser Ausdruck in

$$\frac{-dx}{d\vartheta} = k(C-x)^3$$

über, woraus unter Berücksichtigung der Beziehung, dass für $\vartheta = o$ auch $x = o$ ist, die Gleichung

$$\frac{1}{\vartheta}\,\frac{x(2C-x)}{2C^2(C-x)^2} = k$$

folgt.

Ein Beispiel für diesen Fall fand Noyes[1]) in der Einwirkung von Eisenchlorid auf Zinnchlorür:

$$2\,FeCl_3 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2\,FeCl_2.$$

0,0625 Norm. $SnCl_2$ und 0,0625 Norm. $FeCl_3$.

ϑ in Minuten	x	C—x	k
1	0,01434	0,04816	88
$1^3/_4$	0,01998	0,04252	85
3	0,02586	0,03664	81
$4^1/_2$	0,03076	0,03174	82
7	0,03612	0,02638	84
11	0,04102	0,02148	87
17	0,04502	0,01748	89
25	0,04792	0,01458	89
40	0,05058	0,01192	85

Ebenso sind nach Noyes und Watson[2]) die Einwirkung von Kaliumchlorat und Eisenchlorür in saurer Lösung und nach Noyes und Cottle[3]) die Reaction zwischen Silberacetat und Natriumformiat durch die Gleichung der trimolekularen Reactionen bestimmt.

Sonst sind aber trimolekulare Reactionen nicht zur Beobachtung gelangt. Fast stets zeigte es sich, dass da, wo trimolekulare Reactionen zu erwarten waren, der

[1]) Ztsch. physik Chem. 16, 546.
[2]) Ztsch. physik. Chem. 23, 123.
[3]) Ztsch. physik. Chem. 27, 579.

Reactionsverlauf einer niedrigeren Ordnung folgte. Es muss daher geschlossen werden, dass die Neigung zu komplizierten Reactionsvorgängen nur gering ist, und dass, wo komplizierte Reactionen auftreten, der Gang dadurch vereinfacht wird, dass die Reaction in Abteilungen stufenweise verläuft. So geht z. B. die Verseifung von Estern zweibasischer Säuren nicht trimolekular sondern bimolekular vor sich,[1]) wie die richtige Anwendung der für bimolekulare Reactionen abgeleiteten Gleichung auf diesen Vorgang beweist. Es muss also die Reaction der Esterverseifung einer zweibasischen Säure nicht folgendermassen gedeutet werden:

$$R''(C_2H_5)_2 + 2\,NaOH = R''Na_2 + 2\,C_2H_5OH$$

sondern vielmehr

$$R''(C_2H_5)_2 + NaOH = R''Na\,C_2H_5 + C_2H_5OH$$

und

$$R''Na\,C_2H_5 + NaOH = R''Na_2 + C_2H_5OH.$$

Vorgänge, die noch höher molekularen Reactionen als den trimolekularen entsprechen, konnten noch nicht beobachtet werden und sind nach dem eben Gesagten auch nicht sehr wahrscheinlich.

Stillschweigende Voraussetzung ist es bei allen diesen Betrachtungen gewesen, dass die Reactionen in einem homogenen Systeme vor sich gehen. Unter einem chemischen System versteht man die Anwesenheit eines oder mehrerer reactionsfähiger Stoffe, und dieses System ist homogen, wenn es eine in allen Teilen chemisch und physikalisch gleichartige Masse bildet, und inhomogen, wenn dies nicht der Fall ist. So wird die Lösung eines Salzes oder mehrerer mischbarer Flüssigkeiten stets homogen sein, eine Flüssigkeit und der darüber stehende Gasraum oder zwei nicht mischbare[2]) Flüssigkeiten dagegen bilden ein in-

[1]) z. B. Knoblauch, Ztsch. physik. Chem. 26, 96.

[2]) Flüssigkeiten, die garnicht mischbar wären, sind nicht bekannt, aber die gegenseitige Löslichkeit kann so klein sein, dass sie praktisch nicht in Betracht kommt. s. W. Herz, Ber. 31, 2669.

homogenes System. Bei diesen inhomogenen Systemen sind die einzelnen Bestandteile in sich wieder physikalisch und chemisch homogen, wie z. B. eine Flüssigkeit in sich homogen ist oder der darüber stehende Gasraum, nur das aus mehreren homogenen Bestandteilen gebildete System (z. B. Flüssigkeits- und Gasraum) ist inhomogen. Man bezeichnet diese in sich gleichartigen Bestandteile eines inhomogenen Systems als „Phasen."

Die Kinetik inhomogener Systeme lässt eine gleiche allgemeine Behandlungsweise wie die vorhergehenden Betrachtungen nicht zu, weil die Reactionsgeschwingkeit in höchstem Masse von der Grösse und Beschaffenheit der Trennungsfläche der reagierenden Phasen und von anderen sekundären Einflüssen, wie Diffusionsfähigkeit und so weiter abhängig ist.[1])

Die chemische Kinetik bildet aber nur einen Teil der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf chemische Vorgänge. Bei dem zweiten Teile, der Lehre vom chemischen Gleichgewicht, müssen wieder homogene und inhomogene Systeme unterschieden werden. Während für die ersteren das Massenwirkungsgesetz einfache Beziehungen ergiebt, gilt für inhomogene Systeme der Satz, dass der Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Phasen von der Gewichtsmenge derselben unabhängig ist. Vom molekulartheoretischen Standpunkte lässt sich dieser Satz folgendermassen deuten: Das Gleichgewicht stellt nicht das vollständige Aufhören einer chemischen Reaction dar, sondern bedeutet den Zustand, bei dem der Umsatz nach einer Richtung in jedem Augenblick und jedem Punkte eben so gross ist, wie der Umsatz nach der entgegengesetzten Richtung. Die Kräfte, die den Umsatz zwischen zwei Phasen hervorrufen, besitzen, wie alle Molekularkräfte, nur eine geringe Wirkungssphäre und sinken bei messbaren Entfernungen schnell auf Null herab. Es wird also der Austausch der Moleküle nur durch die in nächster

[1]) S. z. B. H. Goldschmidt, Ztsch. physik. Chem. 31, 235.

Nähe der Trennungsfläche zweier Phasen wirkenden Molekularkräfte bedingt und völlig unabhängig sein von der Form und Ausdehnung der Oberfläche, sowie davon, ob die Ausdehnung der beiden Phasen zu beiden Seiten der Trennungsfläche gross oder klein ist.

Das Prinzip, nach dem die Gesetzmässigkeiten der Gleichgewichtszustände inhomogener Systeme zustande kommen, wird durch die von Gibbs entwickelte Phasenregel dargestellt. Zu dieser gelangen wir nach Nernst[1]) folgendermassen:

Das heterogene System möge aus y Phasen bestehen, zu dessen Aufbau mindestens n verschiedene Molekülgattungen gehören. Greifen wir eine Phase heraus, in welcher sämtliche n Molekülgattungen vorhanden sind, wie z. B. eine flüssige Phase, in der jede Molekülgattung infolge der — allerdings häufig unmessbar kleinen — Löslichkeit zugegen ist. Die Konzentrationen der n Molekülgattungen seien c_1, c_2 etc. bis c_n. Die Zusammensetzung der Phase ändert sich nun in eindeutiger Weise, wenn wir die Temperatur T, den Druck p oder die Konzentrationen verändern. Es muss also eine Gleichung geben, welche c_1, $c_2 \ldots c_n$, T und p mit einander so verknüpft, dass mit einer Variation einer dieser Grössen eine Variation der übrigen verbunden ist. Betrachten wir unter F_1 das Symbol einer beliebigen Funktion der betrachteten Variablen, so ist:

$$F_1 (c_1 . c_2 \ldots c_n . p . T) = 0.$$

Durch die Zusammensetzung einer Phase ist nun aber auch die aller anderen bestimmt; denn alle Phasen, die mit der ersten im Gleichgewicht stehen, müssen es auch unter einander sein, was nur bei bestimmten Konzentrationen möglich ist. Daher müssen also die Zusammensetzungen aller Phasen eindeutige Functionen der gleichen Variablen sein, so dass für alle dieselbe Zustandsgleichung

$$F (c_1 \; c_2 \ldots c_n \; p \; T) = 0$$

[1]) Theoret. Chem II. Aufl. 564.

gilt; derartige Zustandsgleichungen existieren ebenso viel, als Phasen vorhanden sind, also y. Die Zahl der Variablen $c_1\ c_2 \ldots c_n$, p und T beträgt $n + 2$; damit die $n + 2$ Variablen durch y Zustandsgleichungen eindeutig bestimmt werden, muss die Zahl der Gleichungen ebenso gross wie die der Variablen sein:

$$y = n + 2.$$

Dies besagt aber: Wenn n Molekülgattungen in $n + 2$ Phasen reagieren, so kann ein Gleichgewichtszustand zwischen ihnen nur bei eindeutig bestimmten Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur bei ganz bestimmten Konzentrationsbedingungen der einzelnen Phasen bestehen. Es ist also die Koexistenz der $n + 2$ Phasen nur bei einem bestimmten Punkte möglich. — Damit ein vollständiges Gleichgewicht besteht, d. h. für ein endliches Intervall zu jedem Werte der Temperatur T ein bestimmter Wert des Gleichgewichtsdruckes p und natürlich auch eine ganz bestimmte Zusammensetzung der einzelnen Phasen gehört, müssen wir eine Gleichung weniger besitzen, als Variable vorhanden sind, also

$$y = n + 1.$$

Diese Gleichung ist der mathematische Ausdruck für die „Phasenregel", welche sagt, dass in einem vollständigen Gleichgewicht eine Phase mehr vorhanden sein muss als die Zahl der reagierenden Molekülgattungen beträgt. — Ist schliesslich

$$y < n + 1,$$

so ist unter gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen die Zusammensetzung aller Phasen mehr oder weniger unbestimmt, und es kann kein vollständiges Gleichgewicht mehr auftreten.

Im Gegensatze zu den inhomogenen Systemen, wo die Gleichgewichte zwischen den einzelnen Phasen von den Massen derselben unabhängig sind, stehen die Gleichgewichtszustände homogener Systeme, wo innerhalb derselben Phase die Wirkung proportional der activen Masse ist. Der Begriff des chmischen Gleichgewichts ist am

Anfange bereits erklärt worden als einfache Folge des Massenwirkungsgesetzes. Da die chemische Wirkung der Konzentration proportional ist, so muss durch die Verminderung der Ausgangsstoffe infolge einer Reaction die Tendenz zur Umwandlung immer geringer und durch die Vermehrung der Producte ihre Tendenz zur Rückbildung immer grösser werden. Sobald diese beiden Tendenzen gleich gross geworden sind, geht der Vorgang nicht weiter und ergiebt das chemische Gleichgewicht. Bei denjenigen Reactionen, welche scheinbar vollständig verlaufen, wie die in der quantitativen Analyse benutzten, liegt der Grund für den innerhalb der Grenzen der Messbarkeit vollständigen Verlauf, wie auch schon anfänglich angegeben, darin, dass die Reactionsproducte aus der Phase ausscheiden und deshalb keinen Einfluss auf das Gleichgewicht mehr ausüben können. Diese Reactionen stehen aber in keinem strengen Gegensatze zu den ersteren, da auch hier theoretisch Gleichgewichte gebildet werden, indem die ausgeschiedenen Stoffe etwas — wenn auch vielleicht ungeheuer wenig — löslich sind, und der — allerdings sehr kleinen — Konzentration ihrer gesättigten Lösung entsprechend ein Gleichgewichtszustand sich einstellen muss.

Das erste berühmte Beispiel für die chemischen Gleichgewichte wurde von Berthelot und Péan de St. Gilles[1]) untersucht bei der Esterbildung; die Reaction

$$C_2H_5OH + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

verläuft nicht vollständig in der Richtung von links nach rechts, sodass zuletzt nur Ester und Wasser und kein Alkohol und Säure mehr vorhanden sind, sondern nachdem die Vereinigung von Säure und Alkohol einige Zeit vor sich gegangen ist, kehrt sich der Vorgang scheinbar um, und der Ester bildet mit Wasser wieder Säure und Alkohol. Die Geschwindigkeit der beiden Vorgänge ist gleich gross (Gleichgewicht), wenn in der flüssigen Phase

[1]) Ann. chim. phys. 65, 66 und 68.

$^1/_3$ Mol Alkohol + $^1/_3$ Mol Säure + $^2/_3$ Mol Ester + $^2/_3$ Mol Wasser

vorhanden sind. — Ein Vorgang, der im Sinne der Reactionsgleichung nach beiden Richtungen hin verlaufen kann, heisst umkehrbar.

Um die Gesetzmässigkeiten bei der Bildung chemischer Gleichgewichte näher kennen zu lernen, seien die nachfolgenden Betrachtungen angestellt: Ein Vorgang, wie der eben besprochenen Esterbildung kann in der allgemeinen Form

$$A_1 + A_2 \leftrightarrows B_1 + B_2$$

zum Ausdruck gebracht werden, wobei A_1, A_2, B_1 und B_2 die Stoffe bedeuten und die beiden Pfeilstriche angeben sollen, dass die Reaction von links nach rechts und umgekehrt verläuft. Eine Reaction, in der mehrere Stoffe zusammenwirken, kann dann durch die allgemeine Form

$$A_1 + A_2 + A_3 + \ldots . \leftrightarrows B_1 + B_2 + B_3 + \ldots .$$

bezeichnet werden. Damit der dieser Gleichung auf der linken Seite entsprechende Vorgang verlaufen kann, ist es notwendig, dass die zur Reaction erforderlichen Stoffe (A_1 A_2 A_3 ...) in einem Punkte zusammentreffen. Die Wahrscheinlichkeit dieses Zusammentreffens wird direct proportional den Konzentrationen sein, die für die Stoffe mit den entsprechenden kleinen Buchstaben des lateinischen Alphabets bezeichnet werden sollen (a_1 a_2 a_3 . . . .). Die Geschwindigkeit des Reactionsverlaufes wird nun ausser von dieser Wahrscheinlichkeit bestimmt sein durch einen Factor, der von äusseren Bedingungen abhängig ist:

$$v = k\, a_1\, a_2\, a_3 \ldots .$$

Dieselben Ueberlegungen müssen nun auch auf die auf der rechten Seite stehenden Stoffe angewendet werden und führen dann zu der Beziehung

$$v_1 = k_1\, b_1\, b_2\, b_3 \ldots ,$$

worin b_1 b_2 b_3 . . . . die Konzentrationen der Stoffe B_1 B_2 etc. vorstellen sollen.

Im Falle das chemische Gleichgewicht erreicht ist, wird

$$v = v_1 \text{ oder}$$

$$k\, a_1\, a_2\, a_3 \ldots . = k_1\, b_1\, b_2\, b_3 \ldots .$$

Daraus folgt

$$\frac{a_1\, a_2\, a_3 \ldots .}{b_1\, b_2\, b_3 \ldots .} = \frac{k_1}{k} = C$$

Wenn die allgemeine Gleichung nach der Form

$$n_1\, A_1 + n_2\, A_2 + n_3\, A_3 + \ldots . = m_1\, B_1 + m_2\, B_2 + m_3\, B_3 + \ldots$$

gebaut ist, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass n_1 Moleküle A_1, n_2 Moleküle A_2 u. s. w. zusammentreffen, den entsprechenden Potenzen der Konzentrationen $(a_1^{n_1}.a_2^{n_2}. \ldots .)$ proportional sich verhalten, und die Gleichungen gehen dann in die Form

$$v = k\, a_1^{n_1}.a_2^{n_2}.a_3^{n_3}. \ldots .$$

$$\text{und } v_1 = k_1\, b_1^{m_1}\, b_2^{m_2}\, b_3^{m_3}. \ldots .$$

über, woraus die Konstante des Massenwirkungsgesetzes zu

$$\frac{a_1^{n_1}.a_2^{n_2}a_3^{n_3}. \ldots .}{b_1^{m_1}.b_2^{m_2}.b_3^{m_3}. \ldots} = C$$

berechnet wird.[1])

Das vorhin erwähnte, von Berthelot und Péan de St. Gilles untersuchte Beispiel der Esterbildung kann in folgender Weise zur experimentellen Prüfung der eben besprochenen Gesetzmässigkeiten des Massenwirkungsgesetzes benutzt werden:[2])

Bringt man 1 Mol Essigsäure und 1 Mol Alkohol oder 1 Mol Ester, und 1 Mol Wasser zusammen, so entsteht nach genügender Zeit das Gleichgewicht

$$\tfrac{1}{3}\text{ Mol } C_2H_4O_2 + \tfrac{1}{3}\text{ Mol } C_2H_6O + \tfrac{2}{3}\text{ Mol } C_2H_3O_2C_2H_5 + \tfrac{2}{3}\text{ Mol } H_2O.$$

---

[1]) Eine strengere Ableitung wie die hier entwickelte, kann auf Grund der Thermodynamik gegeben werden durch Berechnung der maximalsten Arbeit, die ein isotherm und reversibel geleitetes System ergeben kann.

[2]) van't Hoff, Ber. 10, 669. S. auch in Nernst, Theoretische Chemie, II. Aufl. 418.

Bezeichnet man hier das Volumen des Gemisches mit v, und seien 1 Mol Essigsäure mit m Molen Alkohol und n Molen Wasser zusammengemischt, so muss im Gleichgewichtszustande, wenn x die umgesetzte Anzahl Mole Alkohol bedeutet, die Beziehung bestehen:

$$\frac{k\,(1-x)\,(m-x)}{v^2} = \frac{k^1\,(n+x)}{v^2}.$$

Im obigen Falle, dass 1 Mol Säure und 1 Mol Alkohol zusammengebracht werden, ist m gleich eins, n gleich Null und x gleich $^2/_3$. Es wird also

$$\frac{k}{9} = \frac{4\,k_1}{9},$$

oder die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{k}{k_1} = C = 4.$$

Führt man diesen Wert in die allgemeine Gleichung ein und löst nach x auf, so erhält man für die gebildete Estermenge

$$x = {}^1/_6\left(4\,(m+1)+n-\sqrt{16\,(m^2-m+1)+8\,n\,(m+1)+n^2}\right)$$

Für n gleich Null geht die Gleichung in die einfachere Form über:

$$x = {}^2/_3\left(m+1-\sqrt{m^2-m+1}\right)$$

Als Berthelot und Péan de St. Gilles z. B. auf 1 Mol Säure die nachstehenden m Mole Alkohol einwirken liessen, fanden sie die Estermengen x:

m	x (beob.)	x (berechn.)
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423
1,00	0,667	0,667
2,00	0,858	0,845
8,00	0,966	0,945

Eine ebenso gute Uebereinstimmung fanden Nernst und Hohmann[1]) bei der Zersetzung der Ester in dem Gleichgewicht:

$$CH_3COOC_5H_{11} \leftrightarrows CH_3COOH + C_5H_{10}$$

Bringt man auf 1 Mol Säure a Mol Amylen, so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$\frac{(a-x)(1-x)}{xV} = C,$$

worin x die Konzentration des gebildeten Esters, V das Volumen des Reactionsgemisches und C den Gleichgewichtskoeffizienten bedeuten. Der Versuch ergab hier die in der Tabelle zum Ausdruck gebrachten Werte:

a	V	x	C
2,15	361	0,762	$1{,}2.10^{-3}$
4,12	595	0,814	1,27
4,48	638	0,820	1,26
6,63	894	0,838	1,25
6,80	915	0,839	1,25
7,13	954	0,855	1,12
7,67	1018	0,855	1,13
9,12	1190	0,857	1,11
9,51	1237	0,863	1,11
14,15	1787	0,873	1,07

Andere Untersuchungen, von denen besonders das Studium der Verteilung von Salzsäure zwischen Alkaloïden durch Jellet[2]) hervorzuheben ist, haben ebenfalls das Massenwirkungsgesetz in vollem Umfange bestätigt.

Einer weitgehenden Anwendbarkeit ist dieses Gesetz auch bei Salzlösungen fähig. Nach der electrolytischen Dissoziationstheorie befinden sich in einer Salzlösung sowohl die Jonen als auch das undissociierte Molekül, zwischen denen sich stets ein Gleichgewicht bilden muss, das der allgemeinen Gleichung des Massenwirkungsgesetzes folgt.

[1]) Ztschr. physik. Chem, 11, 352.
[2]) Transact. of the Irish Acad. 25, 371.

Sind die Konzentrationen der Jonen eines Electrolyten $a_1\ a_2\ a_3 \ldots$ und die Konzentration des nicht dissociierten Anteiles b, so muss in der Lösung

$$a_1 . a_2 . a_3 \ldots . = C . b$$

sein, d. h. das Produkt der Jonenkonzentrationen ist gleich der Konzentration des undissociierten Bestandteiles mal einer Konstanten. — Natürlich wird hier eine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Praxis nur dann möglich sein, wenn die Dissociationswerte richtig eingesetzt werden, d. h. wenn die Dissociationsverhältnisse sicher bekannt sind. Ist das, wie bei konzentrierteren Lösungen, ternären Electrolyten, gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Electrolyte u. s. w. nicht der Fall, dann werden Differenzen zwischen den gefundenen Werten und den nach dem Massenwirkungsgesetze berechneten zu beobachten sein.[1])

Unter Berücksichtigung dieser Anschauung erklären sich dann einfach viele Reactionen, die sonst nicht von einem gemeinsamen Gesichtspunkte betrachtet werden können. Zu diesen Erscheinungen ist die Hydrolyse zu rechnen, die Thatsache, dass in wässeriger Lösung manche Salze in Base und Säure unter Aufnahme von Wasser zerlegt werden. Die durch Hydrolyse zersetzbaren Electrolyten sind sämmtlich sehr schwach dissociiert, so dass die infolge sehr geringer Dissociation minimale Konzentration von $H^{\cdot}$- und OH'-Jonen im Wasser genügt, um das chemische Gleichgewicht der Electrolyte zu stören. Wir finden, dass alle wässerigen Antimonsalzlösungen durch viel Wasser zerlegt werden, indem basische Salze entstehen, wobei das OH' das wirkende Prinzip ist:

$$Sb''' + 3\ Cl' + H^{\cdot} + OH' = SbOCl + 2\ H^{\cdot} + 2\ Cl'.$$

Setzt man aber Säure ($H^{\cdot}$-Jonen) zu der Lösung, so wird, da nach den eben besprochenen Ausführungen

$$H^{\cdot} . OH' = C . H_2O$$

[1]) S. z. B. Richards und Harrington, Zeitschr. physik. Chem. 27, 421.

sein muss, infolge der Erhöhung der H.-Konzentration die OH'-Konzentration sinken, und wird dann nicht mehr genügen, um eine hydrolytische Spaltung hervorzurufen; die Richtigkeit dieser Folgerung wird dadurch bewiesen, dass die Salzlösungen des Wismuths in saurer Lösung beständig sind.[1])

Aehnliche Folgerungen finden in vielen anderen Fällen volle Bestätigung. In einer Kupferchloridlösung finden sich blaue Cu''- und farblose Cl'-Jonen neben undissociiertem, gelbem $CuCl_2$. Es muss hier

$$Cu''.(Cl')^2 = CCuCl_2$$

sein. Eine sehr verdünnte Kupferchloridlösung erscheint blau, weil sie fast nur Cu''-Jo nenenthält, eine konzentrierte grün, weil neben den blauen Cu''-Jonen auch gelbes $CuCl_2$ vorhanden ist, und die Mischfarbe aus beiden grün ergiebt. Setzt man Cl'-Jonen (Salzsäure) zu der blauen Lösung des verdünnten Chlorids, so wird die Farbe grün, da infolge der Beziehung

$$Cu'' (Cl')^2 = CCuCl_2$$

durch Vermehrung der Cl'-Jonen die Konzentration der Cu''-Jonen sinken muss, was die Vermehrung von undissociiertem, gelbem $CuCl_2$ und also das Auftreten der Grünfärbung im Gefolge hat.

In analoger Weise haben wir in einer wässerigen Ammoniaklösung NH_4'- und OH'-Jonen neben undissociiertem NH_4OH, und zwar muss die Beziehung

$$NH_4'.OH' = CNH_4OH$$

bestehen. Die Konzentration der OH'-Jonen, die der der NH_4'-Jonen äquivalent ist, ist nur gering. Werden nun der Lösung stark NH_4'-Jonen haltige Ammoniumsalzlösungen zugefügt, so muss nach dem Massenwirkungsgesetz der Gehalt an OH' sinken. Da die OH'-Konzentration der Ammoniaklösungen die Stärke der Basicität bedingt, so muss Ammoniak in Gegenwart von Ammonsalzen viel schwächer basisch, als in reinen Lösungen sein.[2]) Es kann

[1]) Aehnliche Beispiele s. z. B. R. Abegg und W. Herz, Chem. Praktikum, Göttingen 1900.

[2]) Lovén, Ztschr. anorgan. Chem. 11, 404.

diese Herabminderung der OH'-Konzentration so gross werden, dass das Ammoniak nicht mehr als Fällungsmittel wirkt.

Von diesem Verhalten wird in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht. Besonders bekannt ist die Thatsache, dass Magnesiumsalze bei Gegenwart von Ammoniumsalzen durch Ammoniak nicht gefällt werden. Diese Erscheinung wurde vor Anwendung des Massenwirkungsgesetzes dadurch erklärt, dass sich jedes Magnesiumsalz mit einem entsprechenden Ammoniumsalz zu einem Doppelsalz von ganz bestimmter Zusammensetzung verbindet, welches von Ammoniak nicht angegriffen wird. Beim successiven Zusatz von Ammoniak zu einer anfangs von Ammoniumsalz freien Lösung eines Magnesiumsalzes sollte demnach das hinzugefügte Ammoniak zunächst vollständig verbraucht werden, bis das entstandene Ammoniumsalz genügte, das in Lösung rückständige Magnesiumsalz zu binden; nachher aber sollte das weiterhin zugesetzte Ammoniak keine ersichtliche Wirkung mehr hervorbringen. Dass dies aber nicht der Fall ist, konnte Lovén (l. c.) durch direkte Experimente beweisen. Wurden Lösungen von Magnesiumsalzen und Ammoniak zusammengemischt und in gut verschlossenen Gefässen stehen gelassen, so bildete sich ein flockiger Niederschlag, und die Lösung enthielt in allen Fällen freies Ammoniak, das in seiner Menge das mehrfache von dem in Ammoniumsalz übergegangenen betrug, ohne dass von einem konstanten Verhältnis zwischen den in Lösung befindlichen Mengen Ammonium- und Magnesiumsalz die Rede sein konnte. Zudem widerspricht der Doppelsalztheorie die Thatsache, dass ausser einer nur auf trockenem Wege dargestellten Verbindung von Chlormagnesium und Ammoniak solche Verbindungen garnicht bekannt sind und jedenfalls nicht aus den ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen dargestellt werden können. Schliesslich ist auch garnicht ersichtlich, warum die Doppelsalze des Magnesiums von Ammoniak nicht angegriffen werden können. Dagegen erklären sich, wie oben gezeigt, die hierher gehörigen Beziehungen ganz

einfach durch das Massenwirkungsgesetz, und Lovén hat auch in Lösungen von Magnesiumsalzen, zu denen Ammoniak gesetzt wurde, zeigen können, dass die Verhältnisse nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ demselben folgen.

In ähnlicher Weise wie das Magnesium verhalten sich nun zahlreiche andere Metalle, und die Gleichgewichtszustände, die zwischen Metallsalzen, Ammonsalzen und Ammoniak sich bilden, habe ich[1]) hier zum Gegenstand meiner Untersuchungen gewählt.

Um die Verhältnisse zunächst bei Manganverbindungen zu studieren, stellte ich die Gleichgewichte nicht, wie es Lovén (l. c.) gemacht hat, dadurch her, dass ich zu Mangansalzlösungen Ammoniaklösungen in wechselnden Mengen setzte, sondern ich verfuhr derart,[2]) dass ich Manganohydroxyd mit Ammoniumsalzen unter häufigem Schütteln mehrere Tage lang stehen liess, und hierauf die Mengen bestimmte, die im Gleichgewichte durch die Einwirkung des Hydroxydes auf das Ammoniumsalz entstanden waren. Um eine Oxydation des leicht Sauerstoff aufnehmenden Hydroxydes zu verhindern, wurde das Reactionsgemisch in einer Wasserstoffatmosphäre gehalten.

Das zur Reaction notwendige $Mn(OH)_2$ wurde derart dargestellt, dass im Wasserstoffstrome Mangansalze durch Alkali ausgefällt wurden, und der Niederschlag so lange (immer im Wasserstoffstrome) gewaschen wurde, bis das Fällungsmittel im Waschwasser nicht mehr nachweisbar war. Diesen Vorgang führte ich in einer dreihalsigen Flasche aus, durch deren einen Hals das Rohr des Wasserstoffentwickelungsapparates führte; durch den zweiten Hals führte ein Tropftrichter (zum Einfliessen des Waschwassers) und durch den dritten eine Röhre, durch welche die über dem sich schnell zu Boden setzenden Niederschlage

[1]) S. im Auszuge, W. Herz, Ztschr. anorg. Chem. 21, 243, 22, 279, 23, 222, 24, 123.

[2]) Noyes und Chapin, Ztschr. physik. Chem. 28, 518 und Abegg und Bodländer, Privatmitteilung.

stehende Flüssigkeit durch den Wasserstoff herausgedrückt werden konnte.

Gleichgewicht zwischen $Mn(OH)_2$ und NH_4Cl.

Zu dem gewaschenen $Mn(OH)_2$ werden in dem eben beschriebenen Apparate im Wasserstoffstrome verschiedene Salmiaklösungen gefügt und bei Zimmertemperatur zwei Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Darauf wird die Flüssigkeit über dem Niederschlage durch Wasserstoff herausgedrückt und ein bestimmtes Volumen abpipettiert, in dem das freie Ammoniak (mit Nitrophenol als Indicator) titriert wird; in einer anderen Menge wird das Chlor durch Silberlösung titriert.[1])

Die Reaction, deren Gleichgewicht zur Bestimmung kommen sollte, lässt sich in folgender Weise schreiben:

$$Mn(OH)_2 + 2\,NH_4Cl \leftrightarrows MnCl_2 + 2\,NH_4OH.$$

Aus der Menge des gefundenen Ammoniaks ergiebt sich sofort die Mangankonzentration; aus der titrierten Chlormenge ist unter Berücksichtigung der gebildeten Chlormanganmenge die Ammoniumsalzkonzentration berechenbar. Dann ergeben sich folgende Gleichgewichte:

Normalität	
der Mn-Salzkonzentration	der NH_4-Salzkonzentration
0,01615	0,1472
0,0235	0,2038
0,0297	0,3190
0,0576	0,5740
0,0650	0,6659

Diese Zahlen geben die Gesamtsalzkonzentrationen und bedürfen, um die Jonenkonzentrationen, welche hier in Betracht kommen, zu finden, einer Korrektur, die sich sofort aus dem Leitvermögen berechnen lässt.[2]) Diese Korrektur

[1]) Da die Lösung freies Ammoniak enthält, so muss dasselbe bei dieser Titration durch wenige Tropfen Essigsäure neutralisiert werden, da sonst Silberoxyd ausgefällt wird.

[2]) Nach Kohlrausch und Holborn, Leitfähigkeit der Electrolyte, Leipzig 1898.

ist aber nur für die NH_4-Salzkonzentration angebracht worden, da bei den grossen Verdünnungen der Mangansalzkonzentrationen der undissociierte Anteil wohl nur gering ist, und seine Berechnung infolge der Anwesenheit eines zweiten Salzes in der Lösung und der geringen Schwankungen der Temperatur (Zimmertemperatur) nur unsicher ist. Dann berechnen sich für die NH_4-Jonenkonzentrationen die Werte

0,1236
0,1671
0,2584
0,4477
0,5127.

Nach dem Massenwirkungsgesetz haben wir die Beziehungen: (die in eckigen Klammern stehenden Zeichen bedeuten die Konzentrationen)

$$[NH_4^{\cdot}]\,[OH'] = K_1[NH_3],$$

Dissociationskonstante des Ammoniaks.

$$[Mn^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 = K'_2[Mn(OH)_2] = K_2$$

Löslichkeitsprodukt des Manganohydroxydes.[1])

Aus der ersten Gleichung bestimmt man

$$[OH'] = \frac{K_1[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}$$

Setzt man diesen Wert in die zweite Gleichung ein, so wird

$$[Mn^{\cdot\cdot}]\,\frac{K_1^2[NH_3]^2}{[NH_4^{\cdot}]^2} = K^2,$$

oder da die NH_3-Konzentration gleich der doppelten Mn-Konzentration ist

$$[Mn^{\cdot\cdot}].K_1^2\,\frac{4[Mn^{\cdot\cdot}]^2}{[NH_4^{\cdot}]^2} = K_2$$

$$\frac{[Mn^{\cdot\cdot}]^3}{[NH_4^{\cdot}]^2} = \frac{K_2}{4K_1^2}$$

$$\frac{[Mn^{\cdot\cdot}]^{1,5}}{[NH_4^{\cdot}]} = \sqrt{\frac{K_2}{4K_1^2}} = K.$$

[1]) Da über dem Bodenkörper $Mn(OH)_2$ die aktive Masse des undissociierten $Mn(OH)_2$ konstant bleibt.

Berechnet man K aus den obigen Werten nach dem eben geschriebenen Ansatz, so findet man in derselben Reihenfolge wie oben die Zahlen:

$0{,}16 . 10^{-1}$
0,21
0,19
0,30
0,32.

Von einer Konstanz dieser Werte kann keine Rede sein.

Es ist zweifellos, dass dieser Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz auf die komplizierteren Verhältnisse der Dissociation in dem vorliegenden Falle zurückzuführen ist. Es ist hier angenommen worden, dass das $MnCl_2$ nur in $Mn^{\cdot\cdot}$ und 2 Cl' zerfallen ist, während noch eine Spaltung $MnCl^{\cdot}$ und Cl' existieren muss. Es müssen weiterhin bei den nicht zu geringen Konzentrationen die Jonen des einen Electrolyten mit denen des anderen in Wechselwirkung treten und die einfachen Bedingungen der Dissociation stören, die hier angenommen worden sind.

Dagegen fällt beim Betrachten der obigen Konzentrationen sofort auf, dass die Mangankonzentrationen den Ammoniumkonzentrationen direkt proportional sind, und wenn wir die Beziehung

$$\frac{[Mn]}{[\dot{N}H_4^-]}$$

ausrechnen, so finden wir in der That einen konstanten Wert, der, in derselben Reihenfolge wie oben, gleich

0,13
0,12
0,14
0,12
0,12

wird.

Diese Werte zeigen eine Konstanz, die uns beweist, dass nicht eine höhere Potenz der umgesetzten Mangan-menge proportional der Ammoniumkonzentration ist, wie

das Massenwirkungsgesetz bei einfachen Dissociationsverhältnissen fordert, sondern die erste Potenz der Mangankonzentration direkt. Eine Ueberlegung über die Dissociationsvorgänge, um dieses merkwürdige Resultat mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang zu bringen, hat mir Herr Professor Bodländer freundlichst zur Verfügung gestellt:

Aus der Gleichung

$$\frac{[Mn^{\cdot\cdot}]\, k_1^{\,2}\, [NH_3^{\,2}]}{[NH_4^{\cdot}]^2} = k_2$$

folgt

$$\frac{[Mn^{\cdot\cdot}]\, G^2}{[NH_4^{\cdot}]^2} = k_2.$$

G bedeutet hier die Gesammtmenge des gelösten Mn, da diese der Gesammtmenge des NH_3 proportional ist; $[Mn^{\cdot\cdot}]$ sind die Jonen. Die Dissociation des $MnCl_2$ ist aber trotz der geringen Menge nicht vollständig, weil der Ueberschuss der Cl'-Jonen vom NH_4Cl die Dissociation zurückdrängt. Machen wir die Annahme, welche nicht ganz richtig ist wegen der (durch stufenweise Dissociation entstehenden) $MnCl^{\cdot}$-Jonen, dass

$$[Mn^{\cdot\cdot}]\, [Cl']^2 = k_1\, [MnCl_2],$$
$$[MnCl_2] = G - [Mn^{\cdot\cdot}],$$
$$[Mn^{\cdot\cdot}]\, [Cl']^2 = k_1\, (G - [Mn^{\cdot\cdot}]),$$
$$[Mn^{\cdot\cdot}]\, ([Cl']^2 + k_1) = k_1 G$$

ist, so erhalten wir durch Einsetzen

$$\frac{k_1\, G \,.\, G^2}{([Cl']^2 + k_1)\, [NH_4^{\cdot}]^2} = k_2$$
$$\frac{G^3}{([Cl']^2 + k_1)\, [NH_4^{\cdot}]^2} = k_2.$$

$[Cl']$ ist wegen der Kleinheit der gelösten und dissociierten Manganmenge angenähert gleich $[NH_4^{\cdot}]$. Demnach ist

$$\frac{G^3}{[NH_4^{\cdot}]^4 + [NH_4^{\cdot}]^2} = k_2,$$

während die gefundene Beziehung

$$\frac{G^3}{[NH_4^{\cdot}]^3} = k_2$$

ist.

Die theoretische Beziehung scheint also mit der empirischen in keinem unlösbaren Widerspruch zu stehen. Allerdings lässt sich wegen der Unkenntnis über die Dissociationsvorgänge ternärer Electrolyte eine Uebereinstimmung auch nicht bestimmt nachweisen.

Eine andere Erklärung für die hier beschriebene Abweichung vom Massenwirkungsgesetze ist vielleicht in der Annahme zu finden, dass das Mangan sich mit NH_3 zu Komplexen verbindet, wie solche von Abegg und Bodländer[1]) wahrscheinlich gemacht wurden und auch in der Litteratur[2]) bekannt sind.

Sicheres über diese Annahme ist aber zur Zeit noch nicht zu sagen. Ich will auch hier einen Einwurf erwähnen, auf den Herr Professor Bakhuis Roozeboom mich gütigst aufmerksam gemacht hat. Ich habe bei meinen Rechnungen die Adsorption nicht in Betracht gezogen, die das kolloidale Manganohydroxyd auf die Salze ausübt, und so lange diese Erscheinung nicht genau untersucht ist, können auch die Rechnungen nicht absolut sicher sein. Da aber die Konstante bei den wechselndsten Mangansalzkonzentrationen und (wie gleich gezeigt werden wird) bei verschiedenen Ammoniumsalzen immer die gleiche bleibt, so halte ich es für unwahrscheinlich, dass die Adsorption derart wirken kann, dass eine so auffällige Konstanz des erwähnten Ausdruckes zustande kommt.

Da das hier gefundene Resultat sehr überraschend war, so war es von Interesse, das Gleichgewicht auch noch bei anderen Ammoniumsalzen zu untersuchen und zu beobachten, ob auch bei diesen dieselben einfachen Verhältnisse vorliegen, und ob der Wert der Konstanten mit den erst beobachteten übereinstimmt.

Gleichgewicht zwischen $Mn(OH)_2$ und NH_4NO_3.

Reines, ausgewaschenes $Mn(OH)_2$ wird so lange mit einer Ammoniumnitratlösung von bestimmtem Gehalt im

[1]) Ztschr. anorg. Chem. 20, 453.

[2]) Siehe z. B. Dammer, anorg. Chem. III bei Mangansalzen.

zuerst beschriebenen Apparate gewaschen, bis zuletzt der NH_4-Gehalt der Flüssigkeit im Gefäss mit dem der ursprünglichen Ammoniumnitratlösung übereinstimmt. Dann lässt man, wie oben erwähnt, stehen, pipettiert eine bestimmte Menge ab und titriert das freie Ammoniak. Aus dieser Bestimmung folgt die Mn-Konzentration; aus der ursprünglichen NH_4-Konzentration folgt unter Berücksichtigung des gebildeten Manganonitrats die NH_4-Salzkonzentration. Diese muss ebenfalls, wie beim Chlorammonium ausgeführt, für den Dissociationsgrad korrigiert werden, um die NH_4-Jonenkonzentration zu ergeben. Dann lassen sich folgende Gleichgewichte bestimmen:

Normalität	
der Mn-Salzkonzentration	der NH_4-Jonenkonzentration
0,0165	0,1396
0,0314	0,2694
0,0515	0,4220

Rechnet man aus diesen Zahlen die theoretische Konstante des Massenwirkungsgesetzes aus, so findet man nach Reihenfolge der obigen Zahlen:

$0{,}15 . 10^{-1}$
0,20
0,27.

Dagegen ergiebt sich für den Wert $\frac{[Mn]}{[NH_4]}$ die Konstante zu

0,12
0,11
0,12.

Es zeigt sich also, dass für das Gleichgewicht mit Ammoniumnitrat sowohl dieselbe Beziehung wie vorher gilt, als auch, dass die Konstante ihren Wert beibehält.

Gleichgewicht zwischen $Mn(OH)_2$ und $(NH_4)_2SO_4$.

Schliesslich wurde noch das Ammoniumsalz einer zweibasischen Säure untersucht, wozu das Ammoniumsulfat gewählt wurde. Wie bei den Gleichgewichten mit NH_4NO_3

wurde das $Mn(OH)_2$ mit der Ammoniumsulfatlösung gewaschen, und endlich in einer bestimmten Volumenmenge das Ammoniak titriert, woraus die Mangansalzkonzentration folgt. Die NH_4-Salzmenge berechnet sich aus dem Gehalt der ursprünglichen Ammoniumsulfatlösung und der neugebildeten Mangansulfatmenge, Dann ergeben sich folgende Gleichgewichte:

Normalität	
der Mn-Salzkonzentration	der NH_4-Salzkonzentration
0,0155	0,1727
0,0406	0,5066.

Die Korrekturen für den Dissociationsgrad müssten hier aber nicht nur für das Ammoniumsalz, sondern auch für das Mangansalz angebracht werden, da das Mangansulfat als Salz aus zwei zweiwertigen Jonen trotz seiner Verdünnung noch weit von vollständiger Dissociation entfernt ist. Da mir die Leitfähigkeiten von $MnSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ nicht zu Gebote standen, wählte ich zur Berechnung der Korrektionsglieder die Leitfähigkeiten der möglichst analogen Salze $MgSO_4$ und K_2SO_4. Dabei ergab sich, dass die Faktoren, mit denen die obigen Konzentrationen multipliziert werden müssten, nahezu gleich sind, also für den Quotienten nicht angebracht zu werden brauchen. Ich berechnete daher die Konstanten aus den unkorrigierten Zahlen und erhielt für den aus dem Massenwirkungsgesetze gefolgerten Ausdruck $\frac{[Mn^{\cdot\cdot}]^{1,5}}{[NH_4^{\cdot}]}$ die Zahlen

$$0{,}11 \cdot 10^{-1}$$
$$0{,}16 \cdot 10^{-1},$$

während die von mir gefundene Beziehung $\frac{[Mn]}{[NH_4]}$ sich zu

$$0{,}09$$
$$0{,}08$$

ergab. In Anbetracht der in diesen Fällen besonders grossen Unsicherheit der notwendigen Korrekturen erscheint es berechtigt, auch diesen Faktor als denselben zu bezeichnen,

wie er sich oben für Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat ergab.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Umsetzungen zwischen Manganohydroxyd und Ammoniumsalzen (einfache Dissociationsverhältnisse vorausgesetzt) dem Massenwirkungsgesetze nicht folgen, und dass an Stelle des aus diesem Gesetze abgeleiteten Ausdruckes

$$[Mn^{\cdot\cdot}]^{1,5} = k[NH_4^{\cdot}]$$

der einfachere

$$[Mn] = k[NH_4]$$

zu setzen ist.

Die Ergebnisse stehen in einem gewissen Gegensatze zu den anfangs zitierten Untersuchungen von Lovén, der bei den Reactionen zwischen Ammoniak und Mangansalzen das Massenwirkungsgesetz quantitativ bestätigt fand. Es war wahrscheinlich, dass diese Unterschiede auf die geringen Konzentrationen bei den Lovén'schen Versuchen zurückzuführen waren, und ich habe daher ebenfalls bei geringeren Konzentrationen die Gleichgewichte studiert, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Mangansalze entstehen.

Die Versuche wurden in einer Wasserstoffatmosphäre in dem früher beschriebenen Apparate derart angestellt, dass Mangansalzlösungen von bestimmtem Gehalt mit Ammoniaklösungen von bestimmtem Gehalt versetzt wurden. Nach zweitägigem Stehen wurde in der Lösung das freie Ammoniak titriert. Aus diesem Wert und den Anfangskonzentrationen der angewendeten Lösungen ist das Gleichgewicht sofort berechenbar.

Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes, die sich für das Gleichgewicht

$$MnCl_2 + 2\,NH_4OH \leftrightarrows Mn(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

berechnet, ist folgende:

$$[NH_4^{\cdot}] \cdot [OH'] = k_1[NH_3]$$

$$[Mn^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 = k_2$$

$$[OH'] = \frac{k_1\,[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}$$

$$\frac{[Mn^{\cdot\cdot}]\,[NH_3]^2\,k_1'^2}{[NH_4^{\cdot}]^2} = k_2$$

$$\frac{[Mn^{\cdot\cdot}]\,[NH_3]^2}{[NH_4^{\cdot}]^2} = \frac{k_2}{k_1'^2} = K.$$

Es ergeben sich folgende Gleichgewichte:

Manganchlorid und Ammoniak in Normalitäten

Mn-Salzkonz.	NH_4-Salzkonz.	NH_3-Konz.
0,0086	0,069	0,021
0,0241	0,037	0,0072
0,032	0,051	0,0088
0,053	0,031	0,0047
0,0336	0,019	0,0035

Die Werte der oben abgeleiteten Konstanten werden aus diesen Zahlen in der Reihenfolge der Versuche berechnet zu

$0{,}8 \cdot 10^{-3}$
0,9
0,95
1,2
1,1

Mangansulfat und Ammoniak in Normalitäten:

Mn-Salzkonz.	NH_4-Salzkonz.	NH_3-Konz.
0,036	0,029	0,0060
0,0108	0,045	0,0017

Die Konstante ist

$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
$1{,}5 \cdot 10^{-3}$

Mangannitrat und Ammoniak in Normalitäten

Mn-Salzkonz.	NH_4-Salzkonz.	NH_3-Konz.
0,147	0,0788	0,0111
0,156	0,08	0,0094.

Eine Lösung von Mangannitrat in Wasser zersetzt sich sehr schnell beim Stehen unter Abscheidung von braunem Manganihydroxyd. Infolgedessen wurde von einer genaueren Untersuchung Abstand genommen. Die Konstante ist hier

$2{,}8 . 10^{3}$
$2{,}1 . 10^{-3}$.

Diese Zahlen zeigen, wenn auch keine Konstanz, so doch eine deutliche Annäherung an einen konstanten Wert und beweisen wohl, dass bei noch geringeren Konzentrationen das Massenwirkungsgesetz seine Geltung völlig zeigen wird. Hier ist also der Gegensatz zwischen den Lovén'schen Versuchen und den meinigen verschwunden. Dass Herr Lovén bei seinen Versuchen eine noch viel bessere Annäherung an den theoretischen Wert erhalten hat, ist wohl vor Allem darauf zurückzuführen, dass er an Stelle des von mir ausgerechneten Ausdruckes eine Konstante gewählt hat, die der Kubikwurzel aus meiner Konstanten entspricht; infolgedessen sind auch die bei ihm auftretenden Differenzen viel geringer.

Berechnen wir zum Vergleiche die hier gewählte Konstante aus den in umgekehrter Weise dargestellten, früheren Gleichgewichten bei grösseren Konzentrationen, so ergeben sich diese Werte zu

$1{,}0 . 10^{-3}$ (beim Chlorid)
3,4
1,5
3,6
4,0
0,9 (beim Nitrat)
1,6
2,9
1,0 (beim Sulfal)
0,5.

Zu einer interessanten Beziehung zwischen der hier berechneten Konstanten und der Löslichkeit des Manganohydroxydes in Wasser gelangt man durch die folgende Ueberlegung, die in ähnlicher Weise von Lovén (l. c.) bereits angestellt worden ist. In einer gesättigten, wässerigen Lösung von Manganohydroxyd ist die Anzahl der Manganionen gleich der Hälfte der Hydroxylionen. Bedeutet die Konzentration der Manganionen c, so ist die der Hydroxylionen 2c.

$$[Mn^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 = c(2c)^2,$$
$$[NH_4^{\cdot}]\,[OH'] = k_i[NH_3]$$
$$[OH'] = \frac{k_i\,[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}$$
$$[Mn^{\cdot\cdot}]\left(\frac{k_i\,[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}\right)^2 = 4\,c^3\ ^{1})$$

Daraus folgt c, die gesuchte Löslichkeit des Manganohydroxydes:

$$c = \sqrt[3]{[Mn^{\cdot\cdot}]\left(\frac{k_i\,[NH_3]}{2\,[NH_4^{\cdot}]}\right)^2}$$

Hierin bedeutet k_i die Dissociationskonstante des Ammoniaks, die zur Zeit noch nicht sicher festgestellt ist.[2]) Wählen wir hierfür 0,00002 als Mittel verschiedener Versuche,[3]) so berechnet sich die Löslichkeit aus dem obigen Ausdruck zu $0{,}6 \cdot 10^{-4}$ (unter Benutzung des Mittels der obigen Versuche $K = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$). Die Löslichkeit des Manganohydroxydes ist bereits auf Grund ganz anderer Ueberlegungen von Bodländer[4]) berechnet worden, und hat die Zahl $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ergeben. Dieser Wert stimmt in der Grössenordnung mit dem meinigen so vorzüglich überein, wie man bei ihrer heterogenen Herkunft nur irgend erwarten kann, zumal wenn man die grosse Inkonstanz der von mir beobachteten Zahlen in Betracht zieht.

Im Anschluss an diese Untersuchungen beabsichtigte ich die analogen Gleichgewichtssysteme bei Berylliumsalzen zu studieren. Damit eine Reaction im Sinne der Gleichung

$$Be(OH_2) + 2\,NH_4Cl = BeCl_2 + 2\,NH_4OH$$

vor sich gehen kann, ist es notwendig, dass Berylliumhydroxyd in Lösung geht, und sich in der Lösung die Umsetzung vollzieht. So war ja eine Löslichkeit des

---

[1]) $4\,c^3 = k_2 = K k_i^2$ drückt die Beziehung zu der oben benutzten Konstante K aus, also $c = \sqrt[3]{\frac{K \cdot k_i}{4}}$.

[2]) F. Goldschmidt, Physik. Ztschr. 1, 287.

[3]) Bredig, Ztschr. physik. Chem. 13, 289, Hantzsch und Davidson, Ber. 31, 1633.

[4]) Ztschr. physik. Chem. 27, 66.

Manganohydroxydes, wenn auch in geringem Grade, so doch deutlich nachweisbar und sogar quantitativ bestimmbar. Als ich aber die Berylliumgleichgewichte derart herstellen wollte, dass ich zu $Be(OH)_2$ Ammoniumsalzlösungen setzte, zeigte sich, dass ein der obigen Gleichung entsprechendes Auftreten von freiem Ammoniak nicht mehr sicher zu konstatieren war. Es beweist dies, dass das Berylliumhydroxyd so unlöslich ist, dass seine Löslichkeit für die Reaktion nicht mehr in Betracht kommt, und dass analog wie Aluminium auch Beryllium durch Ammoniaklösungen selbst bei Gegenwart von Ammoniumsalzen quantitativ ausgefällt wird. Besondere Gleichgewichtsstudien mussten daher unterbleiben.

Dagegen habe ich die dem Mangan analogen Verhältnisse bei Zinkverbindungen untersuchen können, und ich habe die Gleichgewichte zunächst dadurch dargestellt, dass ich zu reinem, trockenem Zinkhydroxyd Ammoniumsalzlösungen von bestimmtem Gehalt setzte und in gut verstöpselten Gefässen unter häufigem Schütteln stehen liess. Nach einigen Tagen wurde ein bestimmtes Flüssigkeitsquantum aus dem Gefässe, in dem sich der Niederschlag von Zinkhydroxyd gut abgesetzt hatte, abpipettiert, und das freie Ammoniak titriert. Aus dieser Menge ergiebt sich unter Berücksichtigung der ursprünglichen Ammoniumsalzkonzentration sofort die Konzentration des Zinks und des Ammoniums im Gleichgewicht. Die Reaktion, deren Gleichgewicht bestimmt wurde, lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$Zn(OH)_2 + 2\,NH_4Cl = ZnCl_2 + 2\,NH_4OH.$$

Das Massenwirkungsgesetz leitet hierfür die Konstante $\frac{[Zn^{\cdot\cdot}]^{1,5}}{[NH_4^{\cdot}]}$ ab.

Die von mir beobachteten Gleichgewichte waren:

Normalität der Zn-Salzkonz.	der NH_4-Salzkonz.
Mit Ammoniumchlorid	
0,0075	0,58

0,005	0,45
0,003	0,30
Mit Ammoniumnitrat	
0,011	0,85
0,0075	0,64
0,006	0,56
0,004	0,43
0,002	0,22
Mit Ammoniumsulfat	
0,023	1,47
0,009	0,74
0,004	0,37

Wie vorher ausgeführt worden ist, werden die NH_4-Salzkonzentrationen korrigiert, um die Jonenkonzentrationen zu ergeben.

Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes nimmt bei den beschriebenen Versuchen unter Berücksichtigung dieser Korrektur folgende Werte an (in Reihenfolge der Versuche):

0,0016 (beim Chlorid)
0,0010
0,0009
0,0018 (beim Nitrat)
0,0014
0,0010
0,0007
0,0005
0,0023 (beim Sulfat)
0,0012
0,0006

Wie beim Mangan treten also auch hier Störungen ein, die Abweichungen von den einfachen Beziehungen des Massenwirkungsgesetzes zur Folge haben. Ich rechnete daher aus diesen Versuchen die für die analogen Mangangleichgewichte empirisch gefundene Konstante $\frac{[Zn]}{[NH_4]}$ aus und fand hierfür in Reihenfolge der Versuche die Werte

0,018 (beim Chlorid)
0,014
0,013
0,017 (beim Nitrat)
0,016
0,014
0,012
0,011
0,015 (beim Sulfat)
0,012
0,011

Diese Werte zeigen eine entschieden bessere Annäherung an eine Konstante, weichen aber ganz deutlich derart von einander ab, dass den grössten Konzentrationen auch die grösste Zahl entspricht. Um nun Störungen möglichst zu eliminieren, suchte ich in verdünnteren Lösungen Gleichgewichte zu erhalten.

Ich verfuhr zu dem Zwecke, indem ich das Gleichgewicht von der anderen Seite erzielte, derart, dass ich zu Zinksalzlösungen von bestimmter Konzentration Ammoniaklösungen von bekanntem Gehalt setzte und in gut verschlossenen Gefässen stehen liess. Darauf wurde in einem bestimmten, abpipettierten Volumen der Flüssigkeit das übrig bleibende Ammoniak titriert, woraus sich die im Gleichgewicht vorhandenen Konzentrationen von Zink- und Ammoniumsalzen sofort berechnen lassen. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes, die dem Gleichgewicht in dem System

$$ZnSO_4 + 2\,NH_4OH = Zn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

entspricht, ergiebt sich analog dem bei Manganverbindungen gesagten zu

$$\frac{[Zn^{\cdot\cdot}]\,[NH_3]^2}{[NH_4^{\cdot}]^2}$$

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Zinksalzlösungen tritt aber noch eine Komplikation ein, indem Zinkhydroxyd in überschüssigem Ammoniak löslich ist; es

entstehen wahrscheinlich Zink-Ammoniakkationen,[1]) und das Gleichgewicht entspricht nicht mehr der obigen Gleichung. Infolge dessen können nur diejenigen Gemische von Zinksalzlösungen und Ammoniak zu der obigen Konstanten führen, in denen so wenig Ammoniak vorhanden ist, dass die Bildung von Zink-Ammoniak-Jonen keinen merklichen Betrag erreicht. Dazu ist nach dem Massenwirkungsgesetz ($[Zn(NH_3)_2] = k[Zn^{\cdot\cdot}][NH_3]^2$) erforderlich, dass im Gleichgewicht die Konzentration sowohl der Zinkionen wie des Ammoniaks klein ist, und letzteres ist so lange sicher der Fall, wie das Ammoniak dem Zink nicht völlig äquivalent ist, das, wie die folgenden Gleichgewichte lehren, ziemlich weitgehend ausgefällt wird:

Ausgangsflüssigkeit.	Gleichgewicht.	Konstante.
	in Normalitäten.	
	0,0017 NH_3	
0,29 $\frac{ZnSO_4}{2}$	0,127 $\frac{ZnSO_4}{2}$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
0,165 NH_3	0,1633 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
	0,003 NH_3	
0,29 $\frac{ZnSO_4}{2}$	0,073 $\frac{ZnSO_4}{2}$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
0,22 NH_3	0,217 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
	0,004 NH_3	
0,29 $\frac{ZnSO_4}{2}$	0,054 $\frac{ZnSO_4}{2}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
0,24 NH_3	0,236 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	

[1]) Dass den Natriumzinkaten (oder Kaliumzinkaten) analoge lösliche Ammoniumzinkate entstehen, halte ich bei der geringen Basicität des Ammoniaks für unwahrscheinlich.

	$0{,}01\ NH_3$	
$0{,}29\ \frac{ZnSO_4}{2}$	$0{,}01\ \frac{ZnSO_4}{2}$	$1{,}3 . 10^{-5}$
$0{,}29\ NH_3$	$0{,}28\ \frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
	$0{,}053\ NH_3$	
$0{,}29\ \frac{ZnSO_4}{2}$	$0{,}013\ \frac{ZnSO_4}{2}$	$4 . 10^{-4}$
$0{,}33\ NH_3$	$0{,}277\ \frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	

(Bei Ausrechnung dieser Konstanten wurde wegen der Unsicherheit und der geringen Grösse der Konzentrationen auf Anbringung einer Korrektur zur Berechnung der Jonenkonzentrationen aus den Salzkonzentrationen verzichtet.)

Es findet also, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, ein plötzlicher Sprung der Konstanten statt, der die Bildung von Komplexen beweist. Analog diesen Versuchen verhalten sich:

	$0{,}0023\ NH_3$	
$0{,}38\ \frac{ZnSO_4}{2}$	$0{,}162\ \frac{ZnSO_4}{2}$	$1{,}8 . 10^{-5}$
$0{,}22\ NH_3$	$0{,}218\ \frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
	$0{,}09\ NH_3$	
$0{,}38\ \frac{ZnSO_4}{2}$	$0{,}03\ \frac{ZnSO_4}{2}$	$1{,}1 . 10^{-3}$
$0{,}44\ NH_3$	$0{,}35\ \frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	

Ebenso fand ich bei Zinknitratlösungen:

	$0{,}0035\ NH_3$	
$0{,}3\ \frac{Zn(NO_3)_2}{2}$	$0{,}0628\ \frac{Zn(NO_3)_2}{2}$	$1{,}4 . 10^{-5}$
$0{,}2407\ NH_3$	$0{,}2372\ NH_4NO_3$	

	0,007 NH_3	
0,3 $\frac{Zn(NO_3)_2}{2}$	0,018 $\frac{Zn(NO_3)_2}{2}$	$1{,}1 . 10^{-5}$
0,289 NH_3	0,282 NH_4NO_3	
	0,3 NH_3	
0,3 $\frac{Zn(NO_3)_2}{2}$	0,1185 $\frac{Zn(NO_3)_2}{2}$	$3{,}2 . 10^{-1}$
0,4815 NH_3	0,1815 NH_4NO_3	

Die Konstante der Gleichgewichte, bei denen die Zinknormalität die Ammoniaknormalität übertrifft, stimmt genügend mit der bei Zinksulfat gefundenen überein, zeigt also, dass sie von den Anionen unabhängig ist. Dagegen tritt bei grösseren Ammoniaknormalitäten ein anderer Wert auf, der, ebenso wie beim Zinksulfat, z. T. durch die Bildung von Zink-Ammoniak-Kationen bedingt ist Bei der Titration dieser Gleichgewichte beobachtet man zunächst beim Zusatz von Salzsäure das Ausfallen eines weissen Niederschlages, der sich allmählich in mehr Säure wieder löst, und erst nach erfolgter Lösung tritt die Entfärbung des Nitrophenols ein. Durch die Säure werden also die komplexen Kationen zerstört, und es fällt $Zn(OH)_2$ aus, das sich in Salzsäure löst. Beim Titrieren dieser Gleichgewichte giebt also die verbrauchte Säuremenge die Menge des freien Ammoniaks und des im Komplex enthaltenen Ammoniaks und Zinks an. Infolge dessen entsprechen die aus den Titrationen berechneten Zahlen nicht mehr den Voraussetzungen, unter denen die Konstanten $\frac{[Zn^{\cdot\cdot}]\,[NH_3]^2}{[NH_4^{\cdot}]^2}$ abgeleitet worden ist.

Zum Schluss lässt sich noch die Löslichkeit des Zinkhydroxyds aus diesen Konstanten berechnen; sie ist, wie vorher abgeleitet wurde

$$c = \sqrt[3]{[Zn^{\cdot\cdot}]\left(\frac{k,[NH_3]}{2[NH_4^{\cdot}]}\right)^2},$$

worin k, die Dissociationskonstante des Ammoniaks bedeutet, die gleich 0,00002 angenommen wird. Hieraus

folgt die Löslichkeit des Zinkhydroxydes unter Benutzung des Wertes $K = 1{,}4 . 10^{-5}$ zu $2{,}4 . 10^{-5}$, während Bodländer (l. c.) den Wert $2{,}5 . 10^{-5}$ findet, was, wie vorher besprochen, eine vorzügliche Uebereinstimmung bedeutet.

Dem Zink steht das Cadmium äusserst nahe, weshalb ich im Anschluss an die eben besprochenen Versuche Studien über die Gleichgewichtssysteme bei Cadmiumsalzen

$$Cd(OH)_2 + 2\,NH_4NO_3 \leftrightarrows Cd(NO_3)_2 + 2\,NH_4OH$$

zu unternehmen begann. Bei den Cadmiumsalzen sind aber von vornherein Störungen zu erwarten, einmal weil die Dissociationsverhältnisse der Cadmiumsalze nicht genügend geklärt sind, und wahrscheinlich, mit Ausnahme des Nitrats die Cadmiumsalzlösungen nur sehr wenig freie Jonen enthalten. Andererseits ist bekannt, dass die Cadmiumsalze in manchen Reactionen sehr träge sind, so dass sich Gleichgewichte im besten Falle nur sehr langsam einstellen können.

Ich stellte mir zunächst reines Cadmiumhydroxyd her, indem ich Cadmiumsalze mit Alkali fällte und so lange mit Wasser wusch, bis das Fällungsmittel im Waschwasser nicht mehr nachweisbar war, worauf ich das Hydroxyd im Vacuumexsiccator trocknete. Das Hydroxyd wurde sodann in gut verstöpselten Gefässen mit Ammoniumnitratlösungen versetzt und stehen gelassen. Als ich in den über dem Niederschlage stehenden Lösungen das freie Ammoniak durch Titration zur Feststellung der Gleichgewichte bestimmen wollte, ergab sich aber, dass selbst nach acht bis zehn Tagen die Gleichgewichte sich noch nicht eingestellt hatten, sondern dass die Reaction, wie die Titrationen nach verschieden langer Zeit bewiesen, stetig langsam vor sich ging. Um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen, beschloss ich die Temperatur des Reactionsgemisches zu erhöhen und setzte die Gefässe in einen Thermostaten von 25° C. Bei dieser Temperatur stellten sich die Gleichgewichte nach ca. 100 Stunden her, und die, wie vorher berechneten Gleichgewichte ergaben sich zu:

Normalität der Nitrate	
des Cadmiums	des Ammoniums
0,025	0,194
0,038	0,425
0,075	0,85

Nach Berücksichtigung der durch das Leitvermögen berechneten Korrekturen für die Ammoniumionenkonzentrationen ergeben sich für diese Versuche (in der Reihenfolge derselben) die

Konstante des Massenwirkungsgesetzes	die empirische Konstante
$\frac{[Cd^{\cdot\cdot}]^{1,5}}{[NH_4^{\cdot}]}$	$\frac{[Cd]}{[NH_4]}$
0,024	0,15
0,021	0,11
0,032	0,11

Auch hier finden wir, dass die empirische Konstante den Verhältnissen besser Rechnung trägt, als die des Massenwirkungsgesetzes.

Besonders interessant erschienen nun wieder die Versuche, die Gleichgewichte derart herzustellen, dass man zu Cadmiumsalzen Ammoniak setzte und stehen liess. Es handelte sich darum, festzustellen, ob hier, analog wie bei den Zinkverbindungen die Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes zu einer einfachen Beziehung so lange führen, wie die Cadmiumkonzentrationen geringer wie die Ammoniakkonzentrationen der zusammengegossenen Lösungen sind, dass dagegen, sobald die letzteren die ersteren übersteigen, infolge von Bildung komplexer Ammoniak-Cadmium-Jonen die Konstante ihren Wert ändert.

Die Gleichgewichte, die durch Zusammengiessen von Cadmiumsalzlösungen und Ammoniaklösungen dargestellt werden, stellen sich schneller wie die umgekehrten ein, sodass die Gleichgewichtssysteme bereits nach zwei Tagen bei Zimmertemperatur vollendet sind. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist, wie früher gezeigt:

$$\frac{[Cd^{\cdot\cdot}][NH_3]^2}{[NH^{\cdot}_4]^2}$$

Die Bestimmung und Berechnung des Gleichgewichts ist dieselbe wie bei den analogen Zinkgleichgewichten.

Ausgangsflüssigkeit in Normalitäten.	Gleichgewicht	Konstante
0,685 $\frac{CdSO_4}{2}$	0,23 NH_3 0,4235 $\frac{CdSO_4}{2}$	$3{,}5 . 10^{-1}$
0,4815 NH_3	0,2515 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
0,457 $\frac{CdSO_4}{2}$	0,143 NH_3 0,279 $\frac{CdSO_4}{2}$	$2{,}0 . 10^{-1}$
0,321 NH_3	0,178 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
0,457 $\frac{CdSO_4}{2}$	0,531 NH_3 0,346 $\frac{CdSO_4}{2}$	7,9
0,642 NH_3	0,111 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
0,607 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	0,17 NH_3 0,45 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	$5{,}8 . 10^{-1}$
0,321 NH_3	0,15 NH_4NO_3	
0,455 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	0,13 NH_3 0,34 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	$4{,}7 . 10^{-1}$
0,24 NH_3	0,11 NH_4NO_3	
0,57 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	0,174 NH_3 0,383 $Cd(NO_3)_2$	$3{,}3 . 10^{-1}$
0,361 NH_3	0,187 NH_4NO_3	
0,36 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	0,49 NH_3 0,272 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	8,4
0,578 NH_3	0,088 NH_4NO_3	

Ich glaube, auch diese Zahlen beweisen, dass das für das Zink gesagte genau auf Cadmiumverbindungen übertragbar ist. Auffallen muss es, dass die hier berechneten Zahlen eine viel geringere Konstanz zeigen als die Zinkkonstanten. Es liegt diese Inkonstanz zweifellos begründet in den von mir vorher angegebenen Eigenschaften der Cadmiumverbindungen. Eine aus diesen Konstanten berechnete Löslichkeit des $Cd(OH)_2$ kann daher auch nur eine geringe Sicherheit beanspruchen; die Löslichkeit ergiebt sich aus der Gleichung

$$c = \sqrt[3]{[Cd^{\cdot\cdot}] \left(\frac{k\,[NH_3]}{2[NH^{\cdot}_4]}\right)^2}$$

zu $2{,}6 \cdot 10^{-4}$.

Thesen.

1. Es gewinnt immer mehr den Anschein, als ob die Fähigkeit, in Lösung circularpolarisierende Körper zu erzeugen, nicht dem asymmetrischen Kohlenstoffatom allein zukommt, sondern ganz allgemein jedem vielwertigen Atom, dessen Valenzen an verschiedene Atomgruppierungen gebunden sind.
2. Die Theorie der festen Lösungen ergiebt keine einwandsfreie Methode zur Bestimmung der Molekulargrösse krystallisierter Körper.
3. Die Reactionen der organischen Chemie eignen sich im allgemeinen besser zum Studium der chemischen Kinetik als die der anorganischen Chemie.
4. Die sogenannten basischen Ausscheidungen in sauren Eruptivgesteinen sind in den meisten Fällen als abgespaltene und bis zu einem gewissen Grade selbständig auskrystallisierte Teile des Magmas anzusprechen.